

AOI

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3934473 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 34 473.8
㉑ Anmeldetag: 16. 10. 89
㉒ Offenlegungstag: 18. 4. 91

Int. Cl. 5:
C01 B 33/20
C 01 B 33/26
C 01 B 33/22

DE 3934473 A1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Dolhaine, Hans, Dr.; Schreiber, Gerald, 4000
Düsseldorf, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung hochquellfähiger Saponite, Hectorite und Saponit-Hectorit-Hybride

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochquellfähiger Saponite, Hectorite und Saponit-Hectorit-Hybride aus wäßrigen Mischungen von Magnesium-, Silicium- und Aluminium-haltigen Verbindungen für Saponite, von Magnesium-, Silicium- und Lithium-haltigen Verbindungen für Hectorite, von Gemischen Magnesium-, Silicium-, Aluminium- und Lithium-haltiger Verbindungen für Saponit-Hectorit-Hybride durch Kristallisation über einen bestimmten Zeitraum bei erhöhter Temperatur unter Druck in einem Autoklaven, Filtration, Auswaschen mit Wasser, Trocknung des Filterrückstands bei erhöhter Temperatur und Vermahlen zu einem Pulver, dadurch gekennzeichnet, daß Natriumhydrogencarbonat in der Menge zugegeben wird, daß die molaren Verhältnisse der Komponenten in der wäßrigen Mischung im Fall der Saponite 1,9 bis 2,8 NaHCO_3 : 1,2 SiO_2 : 1,0 $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 0,1 $\text{Al}(\text{OH})_3$: 80 bis 100 H_2O ; im Falle der Hectorite 1,9 bis 2,8 NaHCO_3 : 1,2 bis 1,5 SiO_2 : 1,0 $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 0,05 bis 0,16 LiOH : 80 bis 100 H_2O ; im Falle der Saponit-Hectorit-Hybride 1,9 bis 2,8 NaHCO_3 : 1,2 bis 1,5 SiO_2 : 1,0 $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 0,05 bis 0,1 $\text{Al}(\text{OH})_3$: 0,05 bis 0,16 LiOH : 80 bis 100 H_2O betragen.

DE 3934473 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochquellfähiger Saponite, Hectorite und Saponit-Hectorit-Hybride. Unter Saponit-Hectorit-Hybriden werden hierbei Verbindungen verstanden, die sowohl Li^+ in der Tetraederschicht (Hectorit) als auch Al^{3+} in den Oktaederschichten (Saponit) der Dreischichtstruktur der Smectite enthalten.

Hochquellfähige Schichtsilicate des Typs Smectit (Saponite, Hectorite) finden weite Anwendungen, z. B. in den Bereichen Kosmetik, Lacke, Farben, Abwasseraufbereitung und Spülflüssigkeiten. Bei fast allen Anwendungen nutzt man das ausgeprägte Quellvermögen der Substanzen dieser Verbindungsklasse aus.

Dem Einsatz natürlich vorkommender Materialien steht oft deren eingeschränkte Reinheit entgegen, so daß schon früh nach Wegen zur künstlichen Herstellung der in Frage kommenden Stoffe gesucht wurde. Von überragender Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die Hydrothermal-Synthese bei hoher Temperatur, obwohl sich Hectorite gegebenenfalls auch unter Rückflußbedingungen bilden.

Die Hydrothermal-Synthese mit den Parametern Kristallisationstemperatur und -dauer ist aber nicht allein entscheidend für die Produktqualität. Vielmehr hat die Präparation der zu kristallisierenden gelartigen Masse entscheidenden Einfluß auf das Resultat der Synthese. Hier kommt es vor allem auf Art und Zusammensetzung der Rohstoffe, die Reihenfolge ihrer Zugabe, die dabei angewendeten Temperaturen, Zeiten und Scherenergien, Formierzeiten, Auf- und Abkühlvarianten im Reaktor und Trocknungsprozesse an. Die einzelnen Verfahrensvarianten sind in der hierzu existierenden umfangreichen Literatur detailliert beschrieben. Dennoch sind Einzelheiten über die Mechanismen der Gelbildung und Formierung so gut wie nicht bekannt.

Generell werden die das Schichtsilikat bildenden Komponenten gelöst und in Lösung vereinigt, wobei ein röntgenamorphes Gel ausfällt. Dieses Gel wird unter hydrothermalen Bedingungen zur Kristallisation gebracht.

Nach dem Stand der Technik ist es auch möglich, einzelne oder auch alle Komponenten des zu bildenden Schichtsilikats in fester Form in Wasser zu suspendieren und hydrothermal zu kristallisieren. Allerdings bilden sich so zumeist weniger kristalline Schichtsilikate mit oft begrenztem Quellvermögen.

Saponite, Hectorite und Saponit-Hectorit-Hybride werden bevorzugt hergestellt dadurch, daß man Magnesiumsulfat-Lösungen mit Wasserglas-Lösungen unter Zusatz von Natriumhydroxid und Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) fällt und das entstehende Gel bei 180°C über einen Zeitraum von 4 Stunden kristallisiert. Problematisch sind hierbei jedoch die großen Sulfatmengen, die beim Auswaschen der erhaltenen Kristalle ins Abwasser gelangen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren bereitzustellen, welches ausgehend von Sulfatfreien Ausgangsstoffen, durch eine geeignete Konditionierung zu Produkten führt, welche sich durch ein hohes Quellvermögen auszeichnen.

Überraschend wurde nun gefunden, daß die Konditionierung der Ausgangsstoffe Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid mit der als Säure wirkenden Natriumquelle Natriumhydrogencarbonat zu ausgezeichneten Produkten mit für solche Ansätze ungewöhnlich hohem Quellvermögen führt.

Im einzelnen wurde die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung hochquellfähiger Saponite, Hectorite und Saponit-Hectorit-Hybride aus wäßrigen Mischungen von Magnesium-, Silicium- und Aluminium-haltigen Verbindungen für Saponite, von Magnesium-, Silicium- und Lithium-haltigen Verbindungen für Hectorite, von Gemischen Magnesium-, Silicium-, Aluminium- und Lithium-haltiger Verbindungen für Saponit-Hectorit-Hybride durch Kristallisation über einen bestimmten Zeitraum bei erhöhter Temperatur unter Druck in einem Autoklaven, Filtration, Auswaschen mit Wasser, Trocknung des Filtrerrückstands bei erhöhter Temperatur und Vermahlen zu einem Pulver, dadurch gekennzeichnet, daß Natriumhydrogencarbonat in der Menge zugegeben wird, daß die molaren Verhältnisse der Komponenten in der wäßrigen Mischung im Falle der Saponite $1,9 \text{ bis } 2,8 \text{ NaHCO}_3 : 1,2 \text{ SiO}_2 : 1,0 \text{ Mg}(\text{OH})_2 : 0,1 \text{ Al}(\text{OH})_3 : 80 \text{ bis } 100 \text{ H}_2\text{O}$; im Falle der Hectorite $1,9 \text{ bis } 2,8 \text{ NaHCO}_3 : 1,2 \text{ bis } 1,5 \text{ SiO}_2 : 1,0 \text{ Mg}(\text{OH})_2 : 0,05 \text{ bis } 0,16 \text{ LiOH} : 80 \text{ bis } 100 \text{ H}_2\text{O}$; im Falle der Saponit-Hectorit-Hybride $1,9 \text{ bis } 2,8 \text{ NaHCO}_3 : 1,2 \text{ bis } 1,5 \text{ SiO}_2 : 1,0 \text{ Mg}(\text{OH})_2 : 0,05 \text{ bis } 0,1 \text{ Al}(\text{OH})_3 : 0,05 \text{ bis } 0,16 \text{ LiOH} : 80 \text{ bis } 100 \text{ H}_2\text{O}$ betragen.

Als Magnesium-haltige Verbindung wurde Magnesiumhydroxid oder Magnesiumoxid eingesetzt, als Silicium-haltige Verbindung wurde Wasserglas (z. B. Wasserglas 37/40) eingesetzt. Als Aluminium-haltige Verbindung kann Aluminiumhydroxid, Aluminatlauge oder Feuchthydrat ($\text{Al}(\text{OH})_3$ mit 58 Gew.-% Al_2O_3) eingesetzt werden. Als Lithium-haltige Verbindung wurde Lithiumhydroxid verwendet.

Im Laufe der Reaktion wird ein Teil des eingesetzten Natriumhydrogencarbonats zu Natriumcarbonat (Na_2CO_3) umgewandelt, welches vom Produkt mit dem Reaktionswasser weitgehend abgetrennt wird. Als Natriumhydrogencarbonatlösungen können auch Lösungen eingesetzt werden, welche durch Umsetzung dieser Natriumcarbonat-haltigen Mutterlaugen mit CO_2 -haltigen Gasen, insbesondere Rauchgasen, hergestellt wurden. Der im Produkt verbleibende Gehalt an Natriumcarbonat kann bei einem Einsatz als Bohrspülung vorteilhaft in seiner Wirkung als Korrosionsinhibitor sein.

Die Kristallisation des Gemisches aus den Komponenten wurde unter Druck bei einer Temperatur zwischen 160 und 300°C , vorzugsweise bei 180°C im Autoklaven ausgeführt. Die Dauer bis zur vollständigen Kristallisation betrug 2 bis 100 h , vorzugsweise 4 bis 6 h . Nach dem Waschen mit Wasser wurde das Produkt bei einer Temperatur zwischen 50 und 300°C , vorzugsweise bei 120°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Die Vermahlung zu einem feinen Pulver kann beispielsweise durch eine Zahnscheibenmühle erfolgen. Die Quellfähigkeit des erhaltenen Saponitpulvers wurde über die Viskosität nach einer bestimmten Rührzeit und anschließender Quellzeit bestimmt.

Die erhaltenen Saponite, Hectorite und Saponit-Hectorit-Hybride zeichnen sich durch eine Viskosität von 120 bis $210 \text{ Pa} \times \text{s}$, vorzugsweise von 150 bis $190 \text{ Pa} \times \text{s}$ aus. Die Viskosität wurde bestimmt wie in den Beispielen beschrieben.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Durchführung des Verfahrens verdeutlichen.

Beispiele

In allen nachfolgenden Beispielen zur Herstellung von Saponiten, Hectoriten und Saponit-Hectorit-Hybriden wurde die Kristallisation bei 180°C , wenn nicht an-

ders angegeben, über einen Zeitraum von 4 h durchgeführt. Die Trocknung des gewaschenen Produkts erfolgte jeweils bei 120°C im Umlufttrockenschrank. Nach Vermahlung in einer Zahnscheibenmühle wurde eine 5%-ige Suspension des Pulvers in Wasser nach einer Rührzeit von 30 sec mit einem Ultra-Turrax-Rührer gerührt. Die Viskosität wurde mit einem Brookfield-Viskosimeter mit Helipath-Stand und Anker-Spindel bei 5 Umdrehungen $\times \text{min}^{-1}$ nach einer Quellzeit von 16 h gemessen.

1. Herstellung von hochquellfähigen Saponiten

a) 307 g Magnesiumhydroxid und 44 g Feuchthydrat (Aluminiumhydroxid mit 58% Al_2O_3) wurden unter Rühren mit einem hochtourigen Rührer mit Dispergierscheibe in 5955 g Wasser eingerührt und 1343 g Wasserglas 37/40 (Natron-Wasserglas mit einem Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ von 3,35 : 1 und einem Gesamtstoffgehalt von 34,9%, Produkt der Firma Henkel KGaA, Düsseldorf) zugegeben. Zu dieser Mischung wurde unter kräftigem Rühren eine Dispersion von 886 g Natriumhydrogencarbonat in 1985 g entionisiertem Wasser gegeben und 5 min bei 3000 bis 4000 min^{-1} gerührt. Die dickflüssige Mischung wurde in einen Autoklaven gefüllt und unter Rühren kristallisiert. Die Suspension wurde mittels einer Filternutsche abfiltriert und der Filtrerrückstand mit Wasser gewaschen. Das gewaschene Produkt wurde anschließend getrocknet und vermahlen. Die Viskosität nach der Quellung wurde mit 164 $\text{Pa} \times \text{s}$ festgestellt.

b) Identische Ansatzmengen wie in Beispiel a), jedoch betrug die Kristallisationszeit 6 h bei einer Temperatur von 180°C. Die gemessene Viskosität des gequollenen Saponits wurde mit 188 $\text{Pa} \times \text{s}$ festgestellt.

c) 307 g Magnesiumhydroxid, 1343 g Wasserglas 37/40 und 44 g Aluminiumhydroxid wurden in 3970 g Wasser suspendiert und eine Suspension von 886 g Natriumhydrogencarbonat in 3970 g Wasser unter Rühren mit einer Dispergierscheibe zugegeben und 5 min nachgerührt. Die Suspension wurde anschließend im Autoklaven bei 180°C über einen Zeitraum von 6 h kristallisiert. Die Viskosität nach Quellung betrug 152 $\text{Pa} \times \text{s}$.

d) 307 g Magnesiumhydroxid, 1343 g Wasserglas 37/40 und 44 g Aluminiumhydroxid wurden in 1648 g Wasser unter Rühren mit einer Dispergierscheibe suspendiert. Zu dieser Suspension wurde eine Suspension von 886 g Natriumhydrogencarbonat in 4942 g Wasser zugegeben. Die dickflüssige Mischung wurde im Autoklaven kristallisiert und wie beschrieben aufgearbeitet. Die Viskosität nach Quellung betrug 190 $\text{Pa} \times \text{s}$.

e) 307 g Magnesiumhydroxid, 1343 g Wasserglas 37/40 und 44 g Feuchthydrat wurden in 6590 g Wasser dispergiert und 504 g Natriumhydrogencarbonat-Pulver unter Rühren mit einer Dispergierscheibe zugegeben. Nach 5 min Rührzeit wurde die dickflüssige Suspension unter Rühren im Autoklaven kristallisiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Die Viskosität des gequollenen Saponits betrug 180 $\text{Pa} \times \text{s}$.

2. Herstellung hochquellfähiger Hectorite

a) 202,8 g Magnesiumoxid wurden in 5500 ml Wasser suspendiert und unter Rühren mit einem stark scherenenden Rührer wurden 19,3 g Lithiumhydroxid und 1593 g Wasserglas 37/40 zugegeben. Zu der Suspension wurde eine Aufschlämmung von 854 g Natriumhydrogencarbonat in 1833 g Wasser gegeben und 15 min nachge-

rührt. Die Suspension wurde im Autoklaven 6 h bei 180°C kristallisiert. Nach weiterer, wie oben beschriebener Aufarbeitung betrug die Viskosität nach der Quellung 170 $\text{Pa} \times \text{s}$.

b) 99,2 g Magnesiumhydroxid wurden in 515 g Wasser suspendiert und unter Rühren mittels eines hochtourigen Rührers 6,3 g Lithiumhydroxid und 542 g Wasserglas 37/40 zugegeben. Zu diese Suspension wurde eine Aufschlämmung von 291 g Natriumhydrogencarbonat in 1546 ml Wasser gegeben. Nach einer Nachrührzeit wurde 4 h bei 180°C kristallisiert. Nach weiterer, wie oben beschriebener Aufarbeitung betrug die Viskosität nach der Quellung 155 $\text{Pa} \times \text{s}$.

3. Herstellung von hochquellfähigen Saponit-Hectorit-Hybriden

a) In 2970 ml Wasser wurden 184 g Magnesiumhydroxid, 5,9 g Lithiumhydroxid und 5,7 g Feuchthydrat unter kräftigem Rühren mit einem hochtourigen Rührer mit Dispergierscheibe eingerührt und 806 g Wasserglas 37/40 zugegeben. Zu dieser Mischung wurde unter kräftigem Rühren eine Dispersion von 531 g Natriumhydrogencarbonat in 990 ml Wasser gegeben und 5 min bei 3000 bis 4000 min^{-1} gerührt. Die dickflüssige Suspension wurde in einem Autoklaven kristallisiert und wie in den obigen Beispielen angegeben, aufgearbeitet. Es wurde ein Saponit-Hectorit-Hybrid mit einer Viskosität von 160 $\text{Pa} \times \text{s}$ erhalten.

b) In 5965 g Wasser wurden 307 g Magnesiumhydroxid, 7,5 g Lithiumhydroxid, 28,3 g Natriumaluminat und 1343 g Wasserglas 37/40 gelöst bzw. suspendiert und eine Suspension von 886 g Natriumhydrogencarbonat in 1990 g Wasser unter Rühren mit einer Dispergierscheibe zugegeben und 15 min nachgerührt. Die Suspension wurde im Autoklaven kristallisiert und in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet. Die Viskosität nach der Quellung betrug 155 $\text{Pa} \times \text{s}$.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hochquellfähiger Saponite, Hectorite und Saponit-Hectorit-Hybride aus wäßrigen Mischungen von Magnesium-, Silicium- und Aluminium-haltigen Verbindungen für Saponite, von Magnesium-, Silicium- und Lithium-haltigen Verbindungen für Hectorite, von Gemischen Magnesium-, Silicium-, Aluminium- und Lithium-haltiger Verbindungen für Saponit-Hectorit-Hybride durch Kristallisation über einen bestimmten Zeitraum bei erhöhter Temperatur unter Druck in einem Autoklaven, Filtration, Auswaschen mit Wasser, Trocknung des Filtrerrückstands bei erhöhter Temperatur und Vermahlen zu einem Pulver, **dadurch gekennzeichnet**, daß Natriumhydrogencarbonat in der Menge zugegeben wird, daß die molaren Verhältnisse der Komponenten in der wäßrigen Mischung im Fall der Saponite 1,9 bis 2,8 $\text{NaHCO}_3 : 1,2 \text{SiO}_2 : 1,0 \text{Mg(OH)}_2 : 0,1 \text{Al(OH)}_3 : 80$ bis 100 H_2O ; im Falle der Hectorite 1,9 bis 2,8 $\text{NaHCO}_3 : 1,2$ bis 1,5 $\text{SiO}_2 : 1,0 \text{Mg(OH)}_2 : 0,05$ bis 0,16 $\text{LiOH} : 80$ bis 100 H_2O ; im Falle der Saponit-Hectorit-Hybride 1,9 bis 2,8 $\text{NaHCO}_3 : 1,2$ bis 1,5 $\text{SiO}_2 : 1,0 \text{Mg(OH)}_2 : 0,05$ bis 0,1 $\text{Al(OH)}_3 : 0,05$ bis 0,16 $\text{LiOH} : 80$ bis 100 H_2O betragen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Silicium-haltige Verbindung Wasserglas eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Magnesium-haltige Verbindung Magnesiumhydroxid oder Magnesiumoxid eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Aluminium-haltige Verbindung Aluminiumhydroxid, Aluminatlauge oder Feuchthydrat eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Lithium-haltige Verbindung Lithiumhydroxid eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisation im Autoklaven bei einer Temperatur zwischen 160 und 300°C, vorzugsweise bei 180°C, ausgeführt wird.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung 2 bis 100 h, vorzugsweise 4 bis 6 h, im Autoklaven kristallisiert wird.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Filtrerrückstand bei einer Temperatur zwischen 50 und 300°C, vorzugsweise bei 120°C, getrocknet wird.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine 5%-ige, wäßrige Suspension des Pulvers nach einer Rührzeit von 30 sec und einer Quellzeit von 16 h eine Viskosität von 120 bis 210 Pa × s, vorzugsweise 150 bis 190 Pa × s, besitzt.

30

35

40

45

50

55

60

65

~~1111~~ A02

Hydrothermal synthesis of highly swelling saponite, hectorite etc. - with addn. of sodium hydrogen carbonate, used in cosmetics, paint, drilling mud etc

Patent number: DE3934473
Publication date: 1991-04-18
Inventor: DOLHAINE HANS DR [DE]; SCHREIBER GERALD [DE]
Applicant: HENKEL KGAA [DE]
Classification:
- international: C01B33/20; C01B33/22; C01B33/26
- european: C01B33/40; C01B33/40B
Application number: DE19893934473 19891016
Priority number(s): DE19893934473 19891016

Abstract of DE3934473

Prod'n. of highly swelling (a) saponite, (b) hectorite and (c) saponite-hectorite hybrids involves hydrothermal reaction of cpds. contg. (a) Mg, Si and Al; (b) Mg, Si and Li or (c) Mg, Si, Al and Li under pressure in an autoclave, followed by filtration, washing with water, drying at elevated temp. and pulverisation. The novel features are that NaHCO_3 is added in such amts. that the molar ratio of the components in the aq. mixt. is: (a) 1.9-2.8 NaHCO_3 : 1.2 SiO_2 : 1.0 $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 0.1 $\text{Al}(\text{OH})_3$: 80-100 H_2O ; (b) 1.9-2.8 NaHCO_3 : 1.2-1.5 SiO_2 : 1.0 $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 0.05-0.16 LiOH : 80-100 H_2O ; and (c) 1.9-2.8 NaHCO_3 : 1.2-1.5 SiO_2 : 1.0 $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 0.05-0.1 $\text{Al}(\text{OH})_3$: 0.05-0.16 LiOH : 80-100 H_2O . The starting materials are water glass; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ or MgO ; $\text{Al}(\text{OH})_3$, aluminate or moist hydrate for Al; and LiOH .
USE/ADVANTAGE - A 5% aq. suspension of the powder has a viscosity of 120-210, pref. 150-190 Pa.s after stirring for 30 s and swelling for 16 h (claimed). The prod. is synthesised from starting materials free from sulphate and has unusually high swelling capacity after conditioning. Smectites of this type are useful in cosmetics, lacquers, paints, sewage treatment and drilling muds.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide